

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-330194

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	9/058	9375-5E	H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
	9/016	9375-5E		3 0 1 F
	9/038	9375-5E		3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平7-134925	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成7年(1995)6月1日	(72)発明者	棚橋 一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	辰巳砂 昌弘 大阪府堺市丈六445番31号
		(72)発明者	南 努 大阪府大阪狭山市大野台2丁目7番1号
		(74)代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名)

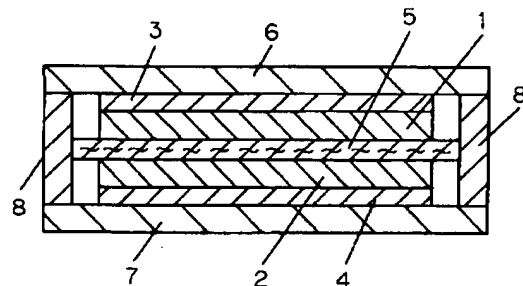
(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 容量の大きな、漏液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供する。

【構成】 ゾルゲル法により作製した導電性を有するゲルと活性炭粒子からなる正極1と負極2の片面に塗布法により導電性樹脂からなる集電層3、4をゲル状の電解質5を介して相対向させ、ケーシングの上部部材6と下部部材7をゴム製のパッキング8を介して封着して円盤状の電気二重層キャパシタを構成する。

- 1 正極
- 2 負極
- 3, 4 集電体
- 5 電解質
- 6 上部部材
- 7 下部部材
- 8 パッキング



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性を有するゲルからなる電解質を介して相対向された正極側分極性電極及び負極側分極性電極と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に形成された金属または導電性樹脂からなる集電体とを備え、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極に活性炭を含有させたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】導電性を有するゲルと結合剤からなる複合ゲルの電解質を介して相対向された正極側分極性電極及び負極側分極性電極と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に形成された金属または導電性樹脂からなる集電体とを備え、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極に活性炭を含有させたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項3】絶縁性のゲル、結合剤及びドーパントを有する複合ゲルからなる電解質を介して相対向された正極側分極性電極及び負極側分極性電極と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に形成された金属または導電性樹脂からなる集電体とを備え、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極に活性炭を含有させたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項4】導電性を有するゲルが有機／無機複合体であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】ゲルがシリカゲル、アルミナゲル、またはチタニアゲルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】官能基を有する金属アルコキシドを加水分解して導電性を有するゲルからなる電解質を形成する工程と、官能基を有する金属アルコキシドと活性炭を有する混合ゾルを加水分解して正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を前記集電体を外側にして相対向させて固定する工程とを有する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項7】官能基を有する金属アルコキシドを加水分解して導電性を有するゲルからなる電解質を形成する工程と、前記ゲルと活性炭を混合して正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を前記集電体を外側にして相対向させて固定する工程とを有する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項8】官能基を有する金属アルコキシドと結合剤からなる混合ゾルを加水分解して導電性を有するゲルからなる電解質を形成する工程と、官能基を有する金属ア

ルコキシド、活性炭及び結合剤からなる混合ゾルを加水分解して正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を前記集電体を外側にして相対向させて固定する工程とを有する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項9】官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、結合剤との混合を行い導電性を有するゲルからなる電解質を形成する工程と、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解したゲルと活性炭と結合剤を混合を行い正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を前記集電体を外側にして相対向させて固定する工程とを有する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項10】金属アルコキシド、ドーパント及び結合剤を有する混合ゾルを加水分解して導電性を有する複合ゲルからなる電解質を形成する工程と、金属アルコキシド、ドーパント、結合剤及び活性炭を有する混合ゾルを加水分解して正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を前記集電体を外側にして相対向させて固定する工程とを有する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項11】金属アルコキシド及びドーパントを有する混合ゾルを加水分解後結合剤と混合して導電性を有する複合ゲルからなる電解質を形成する工程と、金属アルコキシド及びドーパントを有する混合ゾルを加水分解して形成されたゲルと活性炭及び結合剤を混合して正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、前記正極側分極性電極及び前記負極側分極性電極の片面に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を前記集電体を外側にして相対向させて固定する工程とを有する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項12】活性炭繊維に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成する工程と、前記集電体を形成した後前記活性炭繊維を官能基を有する金属アルコキシドに浸漬するとともに加水分解を行い正極側分極性電極及び負極側分極性電極を形成する工程と、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、ゲル状の電解質を形成する工程と、前記電解質を介して前記正極側分極性電極と前記負極側分極性電極を相対向させて固定する工程とを有

する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項13】分極性電極に、さらに黒鉛微粒子を混合したことを特徴とする請求項1、2または3いずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項14】官能基を有する金属アルコキシドの官能基がスルホン基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項15】ドーパントが塩酸、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、過塩素酸、水酸化カリウムの酸あるいはアルカリ、または過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項16】結合剤が天然ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項17】活性炭がフェノール系、ピッチ系、およびポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状もしくは繊維状の活性炭から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2または3いずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項18】集電体に用いる金属がニッケルまたはステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2または3いずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、全固体の小型大容量の電気二重層キャパシタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体メモリーバックアップ用の小型電源として電気二重層キャパシタが広く使用されるようになってきた。そして、電解液の漏液がなく、自己放電の小さなより信頼性の高いキャパシタの開発が望まれている。

【0003】この分野における従来の技術としては、

(A) 電解質に、金属イオン伝導性を有する多結晶の固体電解質を用いるキャパシタとして、例えば特開昭53-61053号公報に示されたものがある。

【0004】このキャパシタは、電解質に銅イオン伝導性を有する固体電解質を用いたものである。

【0005】また、(B) 電解液に、水溶液系電解液や非水溶液系電解液を用い、活性炭粉末を分極性電極に用いたものとして、例えば特開昭55-41015号公報

に示されたものがある。このキャパシタは、酸、塩基の水溶液やアンモニウム塩を有機溶媒に溶解した非水溶液系電解液を用いたものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような構成の電気二重層キャパシタでは、前記(A)に記載したような金属イオン伝導性を有する多結晶の固体電解質を用いた場合には、多結晶の固体電解質の分解電圧が低い(0.6V以下)ためキャパシタの耐電圧を高めることが困難であり、さらに、固体電解質の電気伝導度も十分大きくないため、内部抵抗の小さな放電特性の優れたキャパシタを得ることが困難であるという問題がある。

【0007】また、前記(B)に記載したような水溶液系電解液や非水溶液系電解液を用いた場合には、電解液の漏液を完全に防止することが困難であり、広い温度範囲で信頼性の高いキャパシタを作製することが難しいという問題がある。

【0008】本発明は、前記課題を解決するため、漏液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第1の電気二重層キャパシタは、導電性を有するゲルからなる電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いるという構成を備えたものである。

【0010】また、本発明の第2の電気二重層キャパシタは、導電性を有するゲルと結合剤からなる複合ゲルを用いた電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いるという構成を備えたものである。

【0011】また、本発明の第3の電気二重層キャパシタは、ドーパントとゲルと結合剤からなる複合ゲルを用いた電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いるという構成を備えたものである。

【0012】前記構成において、導電性を有するゲルが有機/無機複合体であることが好ましい。また、前記構成において、ゲルがシリカゲル、アルミナゲル、およびチタニアゲルから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0013】次に、本発明の電気二重層キャパシタの第1の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲ

ルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドと活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0014】また、本発明の電気二重層キャパシタの第2の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、前記ゲルと活性炭を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0015】また、本発明の電気二重層キャパシタの第3の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドと結合剤からなる混合ゾルを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドと結合剤と活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0016】また、本発明の電気二重層キャパシタの第4の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、結合剤と混合することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解したゲルと活性炭と結合剤を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0017】また、本発明の電気二重層キャパシタの第5の製造方法は、ドーパント、金属アルコキシド、結合剤からなる混合ゾルを加水分解することにより電解質としての複合ゲルを作製し、ドーパント、金属アルコキシド、結合剤および活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0018】また、本発明の電気二重層キャパシタの第6の製造方法は、ドーパント、金属アルコキシドからなる混合ゾルを加水分解後結合剤と混合することにより電解質としての複合ゲルを作製し、ドーパント、金属アル

コキシドからなる混合ゾルを加水分解して作製したゲルと活性炭と結合剤を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0019】また、本発明の電気二重層キャパシタの第7の製造方法は、活性炭繊維に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成した後、前記活性炭繊維を官能基を有する金属アルコキシドに浸漬し、加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、ゲル状の電解質を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けるという構成を備えたものである。

【0020】前記第1から第3の電気二重層キャパシタまたはその第1から第7の製造方法においては、分極性電極に、さらに黒鉛微粒子を混合することが好ましい。

【0021】また、前記第1と第2の電気二重層キャパシタまたはその第1から第4および第7の製造方法においては、官能基を有する金属アルコキシドの官能基がスルホン基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0022】また、前記第3の電気二重層キャパシタまたはその第5と第6の製造方法においては、ドーパントが塩酸、硫酸、ヘテロポリ酸、過塩素酸、水酸化カリウムの酸あるいはアルカリ、または過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0023】また、前記第3の電気二重層キャパシタまたはその第5と第6の製造方法においては、結合剤が天然ゴム、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0024】また、前記第1から第3の電気二重層キャパシタまたはその第1から第7の製造方法においては、活性炭がフェノール系、ピッチ系、およびポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状もしくは繊維状の活性炭から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0025】また、前記第1から第3の電気二重層キャパシタまたはその第1から第7の製造方法においては、集電体に用いる金属がニッケルまたはステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0026】

【作用】前記本発明の電気二重層キャパシタによれば、

導電性を有するゲルからなる電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いる、または導電性を有するゲルと結合剤からなる複合ゲルを用いた電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いる、またはドーパントとゲルと結合剤からなる複合ゲルを用いた電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いることにより、電解質と活性炭の界面に形成される電気二重層容量を利用するので、電気化学的反応により劣化する部分がなく、比較的分解電圧が高く、また、内部抵抗を小さくすることができ、そして電解液がゲル状であるため漏液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供できる。

【0027】また、導電性を有するゲルが有機/無機複合体であるという本発明の好ましい構成によれば、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減することができる。また、ゲルがシリカゲル、アルミナゲル、およびチタニアゲルから選ばれる少なくとも1種であるという本発明の好ましい構成によれば、電解質および分極性電極の化学安定性が向上する。

【0028】次に、前記第1の製造方法によれば、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドと活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0029】また、前記第2の製造方法によれば、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、前記ゲルと活性炭を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0030】また、前記第3の製造方法によれば、官能基を有する金属アルコキシドと結合剤からなる混合ゾル

を加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドと結合剤と活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0031】また、前記第4の製造方法によれば、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、結合剤と混合することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解したゲルと活性炭と結合剤を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0032】また、前記第5の製造方法によれば、ドーパント、金属アルコキシド、結合剤からなる混合ゾルを加水分解することにより電解質としての複合ゲルを作製し、ドーパント、金属アルコキシド、結合剤および活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0033】また、前記第6の製造方法によれば、ドーパント、金属アルコキシドからなる混合ゾルを加水分解後結合剤と混合することにより電解質としての複合ゲルを作製し、ドーパント、金属アルコキシドからなる混合ゾルを加水分解して作製したゲルと活性炭と結合剤を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0034】また、前記第7の製造方法によれば、活性炭繊維に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成した後、前記活性炭繊維を官能基を有する金属アルコキシドに浸漬し、加水分解することにより正極側の分極性電

極と負極側の分極性電極を形成し、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、ゲル状の電解質を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0035】また、前記第1から第3の電気二重層キャパシタまたは前記第1から第7の製造方法において、分極性電極にさらに黒鉛微粒子を混合するという本発明の好ましい構成によれば、黒鉛粒子の添加により、分極性電極の電気抵抗を低減できるので、内部抵抗の小さな、信頼性の高い電気二重層キャパシタを製造することができる。

【0036】また、前記第1と第2の電気二重層キャパシタまたはその第1から第4および第7の製造方法においては、官能基を有する金属アルコキシドの官能基がスルホン基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0037】また、前記第3の電気二重層キャパシタまたはその第5と第6の製造方法においては、ドーパントが塩酸、硫酸、ヘテロポリ酸、過塩素酸、水酸化カリウムの酸あるいはアルカリ、または過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であるという本発明の好ましい構成によれば、ドーパントの電気伝導度が高く内部抵抗の小さな、信頼性の高い電気二重層キャパシタを製造することができる。さらに、結合剤が天然ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる少なくとも1種であるという本発明の好ましい構成によれば、機械的強度に優れた電解質および分極性電極を成形性良く作製することができる。

【0038】また、前記本発明の第1から第3の電気二重層キャパシタまたはその第1から第7の製造方法において、活性炭がフェノール系、ピッチ系、およびポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状もしくは繊維状の活性炭から選ばれる少なくとも1種であるという本発明の好ましい構成によれば、このような活性炭は、椰子殻炭に比べて比表面積を2倍以上の $2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ に高められ、さらに細孔径も $2\sim 4\text{ nm}$ の範囲に制御することが可能で、電気二重層容量を効率良く利用することができる。さらに、集電体に用いる金属がニッケルまたはステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種であるという本発明の好ましい構成によれば、分極性電極の特に正極の電気化学的安定性が向上する。

【0039】

【実施例】本実施例において、導電性を有するゲルは、金属の低級アルコキシドとベンジルスルホン酸基のある金属の低級アルコキシドを有機化学的に縮重合させて合成したものである。また、導電性のないゲルは金属アルコキシドの加水分解(いわゆるゾルーゲル法)により作製するゲルは、化学的、物理的に安定なシリカゲル、アルミナゲル、またはチタニアゲルが好ましい。

【0040】前記ゾルーゲル法とは、ゾル状の金属の低級アルコキシドを加水分解し、ゲル化させ、加熱することによりガラスあるいはセラミックスにする方法である。代表的な金属アルコキシドの具体例を挙げると、シリコンのメトキシドやエトキシド等のシリコンの低級アルコキシド類、アルミニウムのメトキシドやエトキシド等のアルミニウムの低級アルコキシド類、またはチタンのメトキシドやエトキシド等のチタンの低級アルコキシド類がある。また、ゾルの分散媒としては水および/またはメタノール、エタノール、プロパノールあるいは二価アルコールのエチレングリコールを用い、通常加水分解触媒として塩酸やアンモニアを用いる。

【0041】また、ゲルの乾燥時に生じる亀裂の発生や発泡を防止する乾燥制御剤としてフォルムアミドやジメチルフォルムアミドを用いてもよい。

【0042】本実施例において、ドーパントの使用量は金属アルコキシドに対してモル比で $0.01\sim 10.00$ 程度であることが好ましい。

【0043】本実施例においてゲル化反応温度は、通常室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。本実施例に用いるゲルの形態としては、電解質や活性炭を含有するバルク状やシート状のものが好ましい。また、他の形態としては微粒子状のものが好ましく、より具体的には、 $0.5\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の粒径が好ましい。

【0044】また、本実施例で分極性電極として用いる活性炭は、特に限定するものではなく、各種の活性炭を用いることができる。活性炭の形態としては、微粒子状のものが好ましく、より具体的には、 $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の粒径のものが好ましい。また、繊維状のものをを用いることも好ましい。特にフェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状あるいは繊維状の活性炭は椰子殻炭に比べ比表面積を2倍以上の $2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ に高められ、さらに細孔径も $2\sim 4\text{ nm}$ の範囲に制御することが可能で、二重層容量を効率良く使用することができ好ましい。

【0045】本実施例で用いる黒鉛微粒子はその粒径がサブミクロンのものが好ましい。添加量は分極性電極に対して $5\sim 10\text{ wt}\%$ であることが好ましい。

【0046】本実施例で用いる金属集電体は特に正極で電気化学的に安定なニッケルまたはステンレス鋼等であることが好ましく、その形態としてはシート状、メッシュ状、繊維布状のものが好ましい。また、導電性樹脂が

らなる集電体は黒鉛を分散したペースト状あるいは薄膜状の黒鉛／アクリル樹脂あるいは黒鉛／ポリエチレン樹脂等を用いるのが好ましい。

【0047】本実施例で用いる結合剤は、天然ゴム、スチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライド等が使用できるが、結合力が強く化学的に安定であり成形性に優れているスチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロック共重合体あるいはスチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体が特に好ましい。添加量はゲルを含む混合物に対して0.1～10wt%であることが好ましい。

【0048】本実施例で用いる活性炭繊維布とは、布状の原料樹脂を炭化、賦活して活性炭化したものである。

【0049】以下、具体的実施例について説明する。

(実施例1) 電解質として用いる導電性を有するゲルは以下に示すようにして作製した。メタノール溶液に溶解させた3種類のアルコキシシラン；ベンジルトリエトキシシラン（TEBS）、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン、トリエトキシシランに加水分解用の水とスルホン化のためのクロロスルホン酸を加えた後、テトラヒドロフラン中、ジビニルベンゼンと触媒としてのジビニルテトラメチルジシロキサンー白金錯体を添加し架橋反応を行なわせ、無機／有機高分子複合体から成るゲルを作製した。このゲルのバルク体での電気伝導率は室温で $2 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ であった。このようにして作製した導電性を有するゲルを粉砕し平均粒径 $30 \mu\text{m}$ の粉体とし、この粉体を電解質として利用した。

【0050】また、分極性電極は、前記導電性を有するゲルの作製過程における架橋反応時に比表面積が $2000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ のフェノール系活性炭粒子（平均粒径 $20 \mu\text{m}$ ）を添加して混合ゾルとした後ゲル化して作製した。正極と負極は、電導度を高めるために上記導電性を有するゲルに対して活性炭粒子が50対50の重量比になるように添加し（ゲルの量を比較的多くした）、さらに $3 \text{ton} \cdot \text{cm}^2$ の圧力でプレス成形し、直径 $10 \text{mm}$ 、厚み $1 \text{mm}$ のタブレット状とした。また、同様な方法により、電解質となる導電性を有するゲルは、直径 $13 \text{mm}$ 、厚み $0.3 \text{mm}$ のタブレットに加工した。導電性を有するゲルの直径は、電子的な短絡を防ぐために、正極と負極の直径よりも大きくした。このことにより、電極からの粒子の飛散に基づくリークを防止することができる。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法により、黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を $100 \mu\text{m}$ 形成した。

【0051】このようにして作製したタブレット状の正極、負極の分極性電極、および導電性を有するゲルを用

いて、円盤型電気二重層キャパシタを構成した。その概略断面図を図1に示す。図1において、1、2は正極と負極を3、4は集電層を示す。

【0052】キャパシタは、予め、導電性を有するゲルからなる電解質5を介して正極1と負極2を相対向させ $100 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力でプレスを行ない、図1に示したように電解質5と正極1と負極2を配置し、ケーシングの上部部材6、下部部材7を絶縁性ゴムパッキング8を介して接着封口した。上部部材6と下部部材7の構成材料には黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂シートを用いた。

【0053】このキャパシタを $0.8 \text{V}$ で充電後、 $10 \mu\text{A}$ で定電流放電し容量 $0.8 \text{F}$ 、インピーダンス $10 \text{ohm}$ を得た。また $70^\circ\text{C}$ の雰囲気下で常時 $0.8 \text{V}$ を印加したところ初期容量に対する $1000$ 時間後の容量減少率は $16\%$ であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0054】さらに、フェノール系活性炭粒子の替わりにビッチ系、ポリアクリロニトリル（PAN）系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0055】さらに上記複合ゲルを厚さ $70 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製多孔質セパレータに保持して電解質5として用いても本実施例とほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0056】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のキャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、 $70^\circ\text{C}$ の雰囲気下で常時 $0.8 \text{V}$ を印加したところ初期容量に対する $1000$ 時間後の容量減少率は $30\%$ であった。また、実験に供した試料の $5\%$ に電解液の漏液が見られた。上記のように、硫酸を電解質に用いた場合、電解質が液体であるために温度変化に対応できず、特に高温になった場合濃度変化が生じてしまう。

【0057】（実施例2）実施例1と同様な原料、方法を用いて導電性を有するゲルを作製した。但し、上記の実施例1の際にはゲルの作成過程で活性炭粒子を加えているのに対して、本実施例ではゲル粉末に活性炭粒子を加え、両者の混合物をプレスして成型する点で相違している。このゲルのバルク体での電気伝導率は室温で $2 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ であった。このようにして作製した導電性を有するゲルを粉砕し平均粒径 $30 \mu\text{m}$ の粉体とした。

【0058】また、分極性電極には、比表面積が $2000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ のフェノール系活性炭粒子（平均粒径 $20 \mu\text{m}$ ）を用いた。正極と負極には、上記導電性を有するゲルと活性炭粒子との接触抵抗を低減するために、両者を50対50の重量比で混合したものを、 $3 \text{ton} \cdot \text{cm}$

13

<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、直径10mm、厚み1mmのタブレット状とした。また、同様な方法により、電解質となる導電性を有するゲルは、直径13mm、厚み0.3mmのタブレットに加工した。導電性を有するゲルの直径は、電子的な短絡を防ぐために、正極と負極の直径よりも大きくした。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法を用いて黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100 $\mu$ m形成した。

【0059】このようにして作製したタブレット状の正極、負極、および導電性を有するゲルを用いて、図1と同様な円盤型電気二重層キャパシタを構成した。

【0060】キャパシタは、予め、導電性を有するゲルからなる電解質5を介して正極1と負極2を相対向させ100kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスを行ない、図1に示したように電解質5と正極1と負極2を配置し、ケーシングの上部部材6、下部部材7を絶縁性ゴムバックリング8を介して接着封口した。上部部材6と下部部材7の構成材料には黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂シートを用いた。

【0061】このキャパシタを0.8Vで充電後、10 $\mu$ Aで定電流放電し容量0.78F、インピーダンス12オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は17%であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0062】さらに、フェノール系活性炭粒子の替わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0063】さらに上記複合ゲルを厚さ70 $\mu$ mのポリプロピレン製多孔質セパレータに保持して電解質5として用いても本実施例とほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0064】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のコイン型キャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、実験に供した試料の5%に電解液の漏液が見られた。

【0065】(実施例3)電解質として用いる導電性を有するゲルは以下に示すようにして作製した。メタノール溶液に溶解させた3種類のアルコキシシラン；ベンジルトリエトキシシラン(TEBS)、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン、トリエトキシシランに加水分解用の水とスルホン化のためのクロロスルホン酸を加えた後、テトラヒドロフラン中、ジビニルベンゼンと触媒と

14

してのジビニルテトラメチルジシロキサンー白金錯体を添加し、さらにゲル間の結合剤としてトルエンに溶解したスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体を添加した後架橋反応を行なわせ、無機/有機高分子複合体から成るゲルを得た。このゲルのバルク体での電気伝導度は室温で $5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ であった。上記のように結合剤を用いると、流動性、塗布性及び強度を向上させることができる。

【0066】また、分極性電極は、前記導電性を有するゲルの作製過程における架橋反応時に比表面積が2000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20 $\mu$ m)とトルエンに溶解したスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体を5wt%添加して混合ゾルとした後ゲル化して作製した。正極、負極としての電導度を高めるために上記導電性を有するゲルに対して活性炭粒子が50対50の重量比になるように添加し、3ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、直径10mm、厚み1mmのタブレット状とした。同様な方法により、電解質となる導電性を有するゲルの直径13mm、厚み0.3mmのタブレットを作製した。このように、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体を添加することにより成形性と機械的な強度を高めることができ、結果的には量産性や信頼性に優れたものを得ることができる。導電性を有するゲルの直径は、正極と負極の電子的短絡を防ぐために、正極と負極の直径よりも大きくした。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法を用いて黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100 $\mu$ m形成した。

【0067】このようにして作製したタブレット状の正極、負極、および導電性を有するゲルを用いて、図1と同様な円盤型電気二重層キャパシタを構成した。図1において、1、2は正極と負極を3、4は集電層を示す。

【0068】キャパシタは、予め、導電性を有するゲルからなる電解質5を介して正極1と負極2を相対向させ100kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスを行ない、図1に示したように電解質5と正極1と負極2を配置し、ケーシングの上部部材6、下部部材7を絶縁性ゴムバックリング8を介して接着封口した。上部部材6と下部部材7の構成材料には黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂シートを用いた。

【0069】このキャパシタを0.8Vで充電後、10 $\mu$ Aで定電流放電し容量0.83F、インピーダンス16オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は9%であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した



場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0070】また、結合剤として、天然ゴム、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドを用いてもほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0071】さらに、フェノール系活性炭粒子の代わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0072】さらに上記複合ゲルを厚さ70 $\mu$ mのポリプロピレン製多孔質セパレータに保持して電解質5として用いても本実施例とほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0073】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のコイン型キャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、70 $^{\circ}$ Cの雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、実験に供した試料の5%に電解液の漏液が見られた。

【0074】(実施例4) 実施例3と同様な原料、方法を用いて導電性を有するゲルを作製した。但し、実施例3においては、ゲルの作成過程において結合剤であるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を添加したが、本実施例ではゲルを一旦作成した後に結合剤を添加している点で相違している。このゲルのバルク体での電気伝導度は室温で $5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ であった。このようにして作製した導電性を有するゲルを粉碎し平均粒径30 $\mu$ mの粉体とした。

【0075】また、分極性電極には、比表面積が2000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20 $\mu$ m)を用いた。正極と負極には、上記導電性を有するゲルと活性炭粒子とトルエンに溶解させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を50対50対5の重量比で混合したものを、3ton $\cdot$ cm $^2$ の圧力でプレス成形し、直径10mm、厚み1mmのタブレット状とした。また、同様な方法により、電解質は、導電性を有するゲルとトルエンに溶解させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を100対5の重量比で混合したものを、直径13mm、厚み0.3mmのタブレットに加工した。導電性を有するゲルの直径は、電子的な短絡を防ぐために、正極と負極の直径よりも大きくした。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法を用いて黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100 $\mu$ m形成した。

【0076】このようにして作製したタブレット状の正極、負極、および導電性を有するゲルを用いて、図1と同様な円盤型電気二重層キャパシタを構成した。図1に

において、1、2は正極と負極を3、4は集電層を示す。

【0077】キャパシタは、予め、導電性を有するゲルからなる電解質5を介して正極1と負極2を相対向させ100 $\text{kg cm}^{-2}$ の圧力でプレスを行ない、図1に示したように電解質5と正極1と負極2を配置し、ケーシングの上部部材6、下部部材7を絶縁性ゴムパッキング8を介して接着封口した。上部部材6と下部部材7の構成材料には黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂シートを用いた。

【0078】このキャパシタを0.8Vで充電後、10 $\mu$ Aで定電流放電し容量0.82F、インピーダンス17オームを得た。また70 $^{\circ}$ Cの雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は10%であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0079】また、結合剤として、天然ゴム、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドを用いてもほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0080】さらに、フェノール系活性炭粒子の代わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0081】さらに上記複合ゲルを厚さ70 $\mu$ mのポリプロピレン製多孔質セパレータに保持して電解質5として用いても本実施例とほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0082】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のコイン型キャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、70 $^{\circ}$ Cの雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、実験に供した試料の5%に電解液の漏液が見られた。

【0083】以上のように本実施例ではゲルを一旦作成した後に結合剤を添加しているため、実施例3と比較すると、ゲルの質の均一化の点では多少劣っているが、成型の容易性(すなわち量産性)には優れている。

【0084】(実施例5) 実施例3と同様な原料、方法を用いて導電性を有するゲルを作製した。但し、本実施例では、ゲルを加圧ローラを用いてシート状に形成した点が他の実施例とは異なる。ゲルは厚さ100 $\mu$ mのシート状とした。また、分極性電極には、比表面積が20

0.0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20 μm)を用いた。正極と負極には、上記導電性を有する平均粒径20 μmのゲルと活性炭粒子とトルエンに溶解させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を予め50対50対5の重量比で混合したものを加圧ローラを用いて厚さ200 μmのシート状とした。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法を用いて黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100 μm形成した。ゲルシートは14×110 mmの大きさにし、10×100 mmの正極と負極を相対向させてさらに全体をローラで加圧してシート状の電気二重層キャパシタを構成した。形状は異なるが構成は図1と同様である。

【0085】このキャパシタを0.8 Vで充電後、100 μAで定電流放電し容量5.3 F、インピーダンス2 オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時0.8 Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は6%であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0086】また、結合剤として、天然ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドを用いてもほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0087】さらに、フェノール系活性炭粒子の代わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0088】以上のように本実施例では、シート状に成型を行なったため、キャパシタを大型化を図ることが可能になり、結果的には上記したように、2オームという非常に小さなインピーダンスを得ることができる。

【0089】(実施例6) 電解質となる複合ゲルの出発組成として、モル比でSi(OEt)<sub>4</sub>、エタノール、水、リン酸(ドーパント)を1:5:10:0.2を用い室温で30分間攪拌し、この過程で、トルエンに溶解させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を混合ゾルに対して100対5の重量比で混合したものを、60℃の温度でゲル化した。すなわち本実施例では、ゲルは絶縁性であり、ドーパントにより導電性を持たせている点が特徴である。このゲルの電気伝導度は、室温で5×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>であった。このようにして作製したゲルを粉碎し平均粒径30 μmの微粒子とした。

【0090】また、分極性電極には、比表面積が2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20 μm)を用いた。正極と負極には、上記複合ゾルに対して50対50の重量比で活性炭粒子を混合したゾルをゲル化した後、3 t o n · c m<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、直径10 mm、厚み1 mmのタブレット状とした。また、同様な方法により、電解質となる複合ゲルは、直径13 mm、厚み0.3 mmのタブレットに加工した。導電性を有するゲルの直径は、電子的な短絡を防ぐために、正極と負極の直径よりも大きくした。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法を用いて黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100 μm形成した。

【0091】このようにして作製したタブレット状の正極、負極、および導電性を有するゲルを用いて、図1と同様な円盤型電気二重層キャパシタを構成した。図1において、1、2は正極と負極を3、4は集電層を示す。

【0092】キャパシタは、予め、導電性を有するゲルからなる電解質5を介して正極1と負極2を相対向させ100 k g c m<sup>-2</sup>の圧力でプレスを行ない、図1に示したように電解質5と正極1と負極2を配置し、ケーシングの上部部材6、下部部材7を絶縁性ゴムパッキング8を介して接着封口した。上部部材6と下部部材7の構成材料には黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂シートを用いた。

【0093】このキャパシタを0.8 Vで充電後、100 μAで定電流放電し容量0.61 F、インピーダンス23 オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時0.8 Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は18%であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0094】また、シリコンのエトキシド以外に、アルミニウムのエトキシドやチタンのエトキシドを用いてアルミナまたはチタニアのゲルを用いても、本実施例と同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0095】また、結合剤として、天然ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドを用いてもほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0096】さらに、フェノール系活性炭粒子の代わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示

した。

【0097】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のコイン型キャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、実験に供した試料の5%に電解液の漏液が見られた。

【0098】(実施例7)電解質となる複合ゲルの出発組成として、モル比でSi(OEt)<sub>4</sub>、エタノール、水、磷酸(ドーパント)を1:5:10:0.2を用い室温で30分間攪拌し、60℃の温度でゲル化した。このゲルの電気伝導度は、室温で $6 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ であった。このようにして作製したゲルを粉碎し平均粒径30μmの微粒子とした。このようにして作製した複合ゲルにトルエンに溶解させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体をゲルに対して100対10の重量比で混合したものを電解質とした。実施例6においては、ゲルの作成過程において結合剤であるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を添加したが、本実施例ではゲルを一旦作成した後に結合剤を添加している点で相違している。

【0099】また、分極性電極には、比表面積が2000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20μm)を用いた。正極と負極には、上記複合ゲル、活性炭粒子とトルエンに溶解させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を100対100対20の重量比で混合した後、3ton・cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、直径10mm、厚み1mmのタブレット状とした。また、同様な方法により、電解質となる複合ゲルは、直径13mm、厚み0.3mmのタブレットに加工した。導電性を有するゲルの直径は、電子的な短絡を防ぐために、正極と負極の直径よりも大きくした。さらに上記正極と負極の片面にスクリーン印刷法を用いて黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100μm形成した。

【0100】このようにして作製したタブレット状の正極、負極、および導電性を有するゲルを用いて、図1と同様な円盤型電気二重層キャパシタを構成した。図1において、1、2は正極と負極を3、4は集電層を示す。

【0101】キャパシタは、予め、導電性を有するゲルからなる電解質5を介して正極1と負極2を相対向させ100kgcm<sup>-2</sup>の圧力でプレスを行ない、図1に示したように電解質5と正極1と負極2を配置し、ケーシングの上部部材6、下部部材7を絶縁性ゴムパッキング8を介して接着封口した。上部部材6と下部部材7の構成材料には黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂シートを用いた。

【0102】このキャパシタを0.8Vで充電後、10μAで定電流放電し容量0.71F、インピーダンス2

6オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は19%であった。また、実験に供した試料には、漏液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合には、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0103】また、シリコンのエトキシド以外に、アルミニウムのエトキシドやチタンのエトキシドを用いてアルミナまたはチタニアのゲルを用いても、本実施例と同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0104】また、結合剤として、天然ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドを用いてもほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0105】さらに、フェノール系活性炭粒子の替わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0106】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のコイン型キャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、実験に供した試料の5%に電解液の漏液が見られた。

【0107】(実施例8)実施例1と同様な原料、方法を用いて導電性を有するゾルをゲル化する過程において、分極性電極である比表面積が2000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>のフェノール系活性炭繊維布をゾルに浸漬した後ゲル化して電解質を保持した活性炭繊維布を作製して正極、負極とした。このように布状の活性炭を用いているため、粉末の活性炭を用いるよりも導電性に優れたものを得ることができる。さらに、正極と負極の片面に上記ゾルを塗布しゲル化し厚さ100μmの電解質層をそれぞれ形成した。また、電解質層を形成していない面にスクリーン印刷法により、黒鉛を導電性粒子とする導電性樹脂からなる集電層を100μm形成した。このような正極と負極を直径10mm、厚み1mmに加工し、電解質層面が接触するように配置し円盤型電気二重層キャパシタを構成した。分極性電極と電解質の構成は実施例1に示した図1とは異なるが他の構成は図1と同様である。

【0108】このキャパシタを0.8Vで充電後、10μAで定電流放電し容量1.2F、インピーダンス8オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は7%であった。また、実験に供した試料には、漏

## 21

液等の変化は見られなかった。また、アミノ基による導電性を有するゲルを用いてもほぼ上記とほぼ同様な特性を示すキャパシタを作製することができた。また、集電層にプラズマ溶射法によりニッケルを形成した場合に、上記のものとはほぼ同じ特性を示した。

【0109】さらに、フェノール系活性炭粒子の替わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いてもほぼ上記キャパシタと同等な特性を示した。

【0110】さらに上記複合ゲルを厚さ70 $\mu$ mのポリプロピレン製多孔質セパレータに保持して電解質として用いても本実施例とほぼ同等な特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0111】一方、従来の硫酸を電解質に用いた同様な構造のキャパシタの初期特性は本実施例とほぼ同様であったが、70℃の雰囲気下で常時0.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、実験に供した試料の5%に電解液の漏液が見られた。

【0112】

【発明の効果】以上説明した通り、前記本発明の電気二重層キャパシタは、導電性を有するゲルからなる電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いる、または導電性を有するゲルと結合剤からなる複合ゲルを用いた電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いる、またはドーパントとゲルと結合剤からなる複合ゲルを用いた電解質を介して正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させ、各分極性電極に金属または導電性樹脂からなる集電体を備え、かつ前記正極側および負極側の分極性電極に活性炭を用いることにより、電解質と活性炭の界面に形成される電気二重層容量を利用するので、電気化学的反応により劣化する部分がなく、比較的分解電圧が高く、また、内部抵抗を小さくすることができ、そして電解液がゲル状であるため漏液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタである。

【0113】また、導電性を有するゲルが有機/無機複合体であると、導電性を有する骨格を保つのに適しており、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減することができる。

【0114】また、ゲルがシリカゲル、アルミナゲル、またはチタニアゲルから選ばれる少なくとも1種であると、電解質および分極性電極の化学安定性が向上する。

【0115】次に、本発明の第1の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有

## 22

する金属アルコキシドと活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0116】また、本発明の第2の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、前記ゲルと活性炭を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0117】また、本発明の第3の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドと結合剤からなる混合ゾルを加水分解することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドと結合剤と活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0118】また、本発明の第4の製造方法は、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、結合剤と混合することにより電解質としての導電性を有するゲルを作製し、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解したゲルと活性炭と結合剤を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0119】また、本発明の第5の製造方法は、ドーパント、金属アルコキシド、結合剤からなる混合ゾルを加水分解することにより電解質としての複合ゲルを作製し、ドーパント、金属アルコキシド、結合剤および活性炭からなる混合ゾルを加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体

を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0120】また、本発明の第6の製造方法は、ドーパント、金属アルコキシドからなる混合ゾルを加水分解後結合剤と混合することにより電解質としての複合ゲルを作製し、ドーパント、金属アルコキシドからなる混合ゾルを加水分解して作製したゲルと活性炭と結合剤を混合することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、前記分極性電極のそれぞれに金属または導電性樹脂からなる集電体を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0121】また、本発明の第7の製造方法は、活性炭繊維に金属または導電性樹脂からなる集電体を形成した後、前記活性炭繊維を官能基を有する金属アルコキシドに浸漬し、加水分解することにより正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を形成し、官能基を有する金属アルコキシドを加水分解後、ゲル状の電解質を形成し、前記電解質を介して前記正極側の分極性電極と負極側の分極性電極を相対向させて設けることにより、均一な組成と良好な導電性を有する電解質と分極性電極が得られ、また、電解液の漏液のない電気二重層キャパシタが製造できる。

【0122】また、本発明の第1から第3の電気二重層キャパシタまたは第1から第7の製造方法において、分極性電極にさらに黒鉛微粒子を混合するという本発明の好ましい構成によれば、黒鉛粒子の添加により、分極性電極の電気抵抗を低減できるので、内部抵抗の小さな、信頼性の高い電気二重層キャパシタを製造することができる。

【0123】また、本発明の第1と第2の電気二重層キャパシタまたはその第1から第4および第7の製造方法においては、官能基を有する金属アルコキシドの官能基がスルホン基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0124】また、本発明の第3の電気二重層キャパシタまたはその第5と第6の製造方法においては、ドーパ

ントが塩酸、硫酸、ヘテロポリ酸、過塩素酸、水酸化カリウムの酸あるいはアルカリ、または過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であると、ドーパントの電気伝導度が高く内部抵抗の小さな、信頼性の高い電気二重層キャパシタを製造することができる。さらに、結合剤が天然ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる少なくとも1種であると、機械的強度に優れた電解質および分極性電極を成形性良く作製することができる。

【0125】また、本発明の第1から第3の電気二重層キャパシタまたはその第1から第7の製造方法において、活性炭がフェノール系、ピッチ系、およびポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状もしくは繊維状の活性炭から選ばれる少なくとも1種であると、このような活性炭は、椰子殻炭に比べて比表面積を2倍以上の2000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>に高められ、さらに細孔径も2~4nmの範囲に制御することが可能で、電気二重層容量を効率良く利用することができる。さらに、集電体に用いる金属がニッケルまたはステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種である、分極性電極の特に正極の電気化学的安定性が向上する。液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供できる。

【0126】なお、本発明のゲル状の電解質は、電気二重層キャパシタの電解質のみならず電池やエレクトロクロミック素子の電解質としても応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電気二重層キャパシタの概略断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3、4 集電体
- 5 複合ゲル
- 6 上部部材
- 7 下部部材
- 8 パッキング

【図1】

- 1 正極
- 2 負極
- 3,4 集電体
- 5 電解質
- 6 上部部材
- 7 下部部材
- 8 パッキング

